

§29. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса и реального газа

В предыдущем параграфе мы расширили наши представления о системах многих частиц новой моделью – газом Ван-дер-Ваальса. Попробуем с помощью нового уравнения качественно объяснить некоторые закономерности в поведении реальных газов и даже жидкостей.

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путём анализа его изотерм.

Уравнение состояния для одного моля газа Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT,$$

или

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2}.$$

При постоянной температуре $T = \text{const}$ это уравнение изотермы $P = P(V)$.

Вспомним идеальный газ:

уравнение состояния для одного моля идеального газа имеет вид:

$$PV_M = RT \quad \text{или} \quad P = \frac{RT}{V_M} = \frac{\text{const}}{V_M} -$$

уравнение гиперболы (см. §24).

При очень высоких температурах вычитаемым $\frac{a}{V_M^2}$ в выражении для давления можно пренебречь, и тогда изотерма газа Ван-дер-Ваальса будет такой же гиперболой, как и изотерма идеального газа:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} = \frac{\text{const}}{V_M - b}.$$

При меньших температурах зависимость $P = P(V)$ будет выражаться уравнением третьей степени для V_M , в которое давление P будет входить как параметр.

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) \cdot V_M^2 = RT \cdot V_M^2$$

$$(PV_M^2 + a)(V_M - b) = RTV_M^2$$

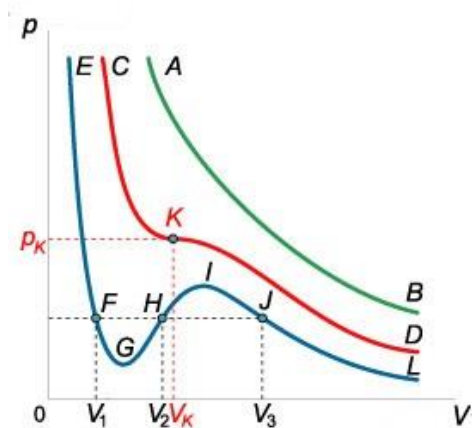
$$PV_M^3 - bPV_M^2 + aV_M - ab - RTV_M^2 = 0$$

$$PV_M^3 - (bP + RT)V_M^2 + aV_M - ab = 0$$

$$V_M^3 - \left(b + \frac{R}{P}T\right)V_M^2 + \frac{a}{P}V_M - \frac{ab}{P} = 0 \quad -$$

уравнение третьей степени с действительными (вещественными) коэффициентами:

$$\left(b + \frac{R}{P}T\right), \frac{a}{P}, \frac{ab}{P}.$$



Всего такое уравнение имеет три корня. Один из которых является обязательно действительным. Два других корня могут быть либо оба действительные, либо оба комплексные. Т.е., если в этом уравнении фиксировать изотерму, положив $T = const$, то объём V при различных значениях давления P будет иметь либо одно, либо три действительных значения. Мы можем построить кривые – изотермы, соответствующие этому уравнению на диаграмме (P, V) . Наличие одного или

трёх действительных корней означает, что наши изотермы будут пересекаться горизонтальной линией $P = const$ либо в одной точке, либо в трёх точках. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса имеют вид, приведённый на графике. Видно, что кривые могут быть трёх типов.

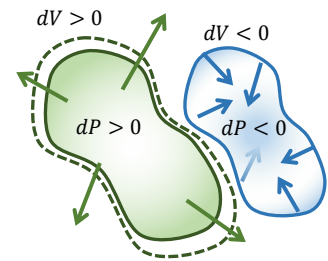
Тип первый (кривая AB) весьма похожа на изотерму идеального газа, как мы и предполагали, это происходит при очень высоких температурах. Такая кривая соответствует ситуации, когда наше кубическое уравнение имеет один действительный корень.

Второй тип (кривая CD) имеет точку перегиба – точку K . Такая кривая возможна только одна – кубическое уравнение имеет три совпадающих действительных корня. Точка K называется *критической точкой*. Соответствующие ей давление P_K , объём V_K и температура T_K также называются критическими. Если объём газа, его давление и температура равны критическим, то говорят о *критическом состоянии вещества*. Критическое состояние и критическая температура никоим образом не являются понятиями, связанными исключительно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Такие понятия можно ввести для любого уравнения состояния, изотермы которого имеют волнообразный характер, а при высоких температурах переходят в монотонные.

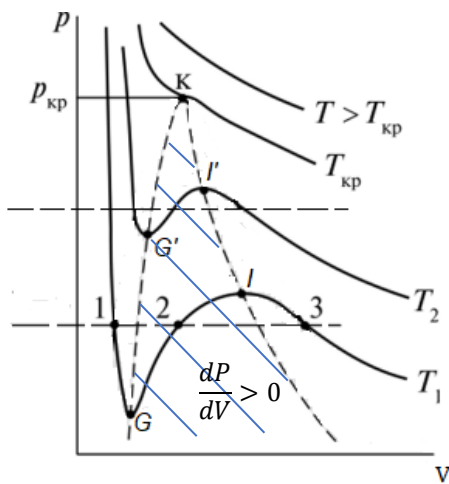
Третий тип – «горбатая» кривая EL. Соответствует случаю, когда наше кубическое уравнение имеет три различных действительных корня: V_1, V_2 и V_3 . Видно, что в таком случае горизонтальная прямая $P = const$ пересекает изотерму EL в трех точках: F, H и J : одному значению давления соответствуют три значения объёма.

Рассмотрим подробно участок GI «горбатой» кривой. Он характерен тем, что на нём давление растёт с увеличением объёма ($\frac{dP}{dV} > 0$). На остальных участках этой кривой (EG, IL) давление с увеличением объёма падает ($\frac{dP}{dV} < 0$), и наоборот, когда вещество сжимают ($dV < 0$), давление в нём растёт ($dP > 0$). Это обычное устойчивое состояние вещества. Мы надуваем воздушный шарик, и он расширяется до тех пор, пока атмосферное давление и упругость материала шарика позволяет ему это делать. Участок GI ($\frac{dP}{dV} > 0$) – неустойчивое

состояние вещества. Если объём какой-нибудь области вещества возрастёт ($dV > 0$) в результате случайной флуктуации, то соответственно в этой области возрастёт и давление ($dP > 0$). Значит, она станет сильнее давить на соседние области. В результате этого объём соседних областей начнёт уменьшаться ($dV < 0$), а давление в них падать ($dP < 0$). Как итог, области, «распухшие» в результате флуктуации, станут увеличиваться, а области сжатые ими уменьшаться. Таким образом, на участке кривой GI изначально однородное вещество неустойчиво. Любое малое нарушение однородности здесь приводит к тому, что вещество разделяется на части с разными плотностями, например, капли жидкости и области пара между ними.



Если соединить границы участков, где $\frac{dP}{dV} > 0$ на всех изотермах ниже критической

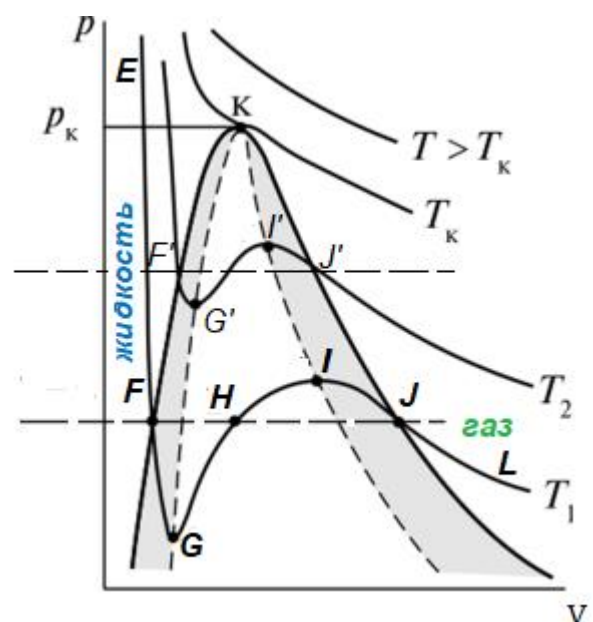


($T < T_{кр}$), то получится кривая называемая *спинодаль*.

Спинодаль разделяет состояние однородного вещества на устойчивые и неустойчивые. Внутри спинодали устойчивое однородное состояние вещества невозможно. Там возможно только двухфазное состояние (жидкость – газ (пар)), но уравнением Ван-дер-Ваальса оно не описывается. Уравнение лишь свидетельствует о существовании такой области.

Фазой в термодинамике называют однородные части системы, отделенные от остальных частей видимыми поверхностями раздела.

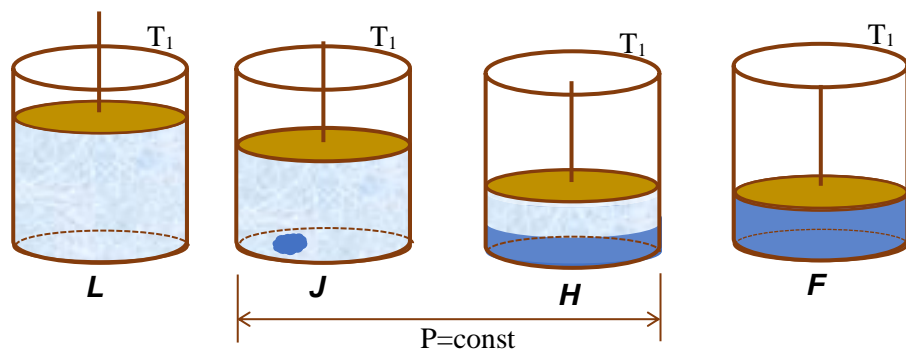
На практике разделение однородного вещества на части – фазы происходит гораздо раньше, чем это предсказывают изотермы газа Ван-дер-Ваальса, ещё до приближения к области спинодали. Реальная изотерма ($T < T_{кр}$) состоит из двух монотонно опускающихся частей EFG и IJL , отделённых друг от друга некоторой областью. Этим двум ветвям соответствуют разные агрегатные состояния вещества. Ветвь IJL характерна тем, что большом изменении объёма давление изменяется мало. Такое поведение характерно для газообразных состояний вещества. Напротив, ветвь EFG характеризуется тем, что при малом изменении объёма резко возрастает давление. Такое поведение характерно для веществ в жидком



состоянии. На обеих ветвях EFG и IJL изотермы газа Ван-дер-Ваальса хорошо согласуются с изотермами реальных веществ. Иными словами, модель газа Ван-дер-Ваальса в целом хорошо описывает не только газообразные системы, но и жидкости.

Как же ведёт себя вещество в области между этими участками?

Возьмём достаточно разреженный газ в цилиндрическом сосуде под плотно пригнанным поршнем при температуре ниже критической. Его исходное состояние на диаграмме (P, V)

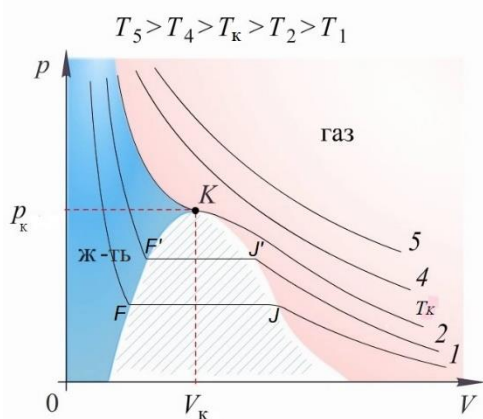


изобразим точкой L . Будем медленно сжимать газ, поддерживая его температуру постоянной T_1 . Из-за сжатия точка, изображающая состояние газа на нашей кривой,

будет перемещаться по изотерме влево (объем газа уменьшается) и вверх (давление газа растет). В точке J давление перестанет повышаться, наш газ распадется на две физически однородные части (фазы): газообразную и жидкую. На участке изотермы от J до F в сосуде одновременно имеются и жидкость, и газ, разделённые границей, являющейся поверхностью жидкости, а давление в цилиндре остается постоянным, несмотря на изменение его объема. В точке J весь объем сосуда практически заполнен газообразной фазой, но при дальнейшем сжатии, доля объема, заполненного газообразной фазой, уменьшается, а заполненного жидкой увеличивается. В точке H объёмы, занимаемые обеими фазами, равны. А в точке F весь объем сосуда занят жидкой фазой – газ полностью превратился в жидкость. При дальнейшем уменьшении объема происходит сжатие жидкости. Жидкость оказывает очень большое сопротивление сжатию, поэтому при небольшом уменьшении объема давление резко увеличивается. Точка, изображающая теперь уже состояние жидкости, снова ползёт вверх по изотерме.

При повышении температуры участок изотермы, соответствующий двухфазному состоянию системы – горизонтальная прямая FJ , уменьшается. Наконец, при критической температуре ($T = T_k$) этот участок изотермы превращается в точку. Это и есть, та критическая точка K , которую мы зафиксировали на изотермах Ван-дер-Ваальса – точка перегиба на красной изотерме. В этой точке исчезает разница между жидкостью и газом или, иначе говоря, жидкость и газ имеют одинаковые физические свойства ($\rho_{\text{ж}} = \rho_{\text{г}}$, например).

Если соединить точки F, F', K, J', J – границы двухфазной области на всех изотермах ($T \leq T_k$), то получится кривая, которую называют *бинодаль*. Бинодаль разделяет области двухфазного и однофазного состояния системы. Вне этой кривой вещество существует в виде



однородной фазы (жидкой или газообразной). Внутри неё возможно лишь двухфазное состояние. На картинке приведены изотермы реального газа, заштрихованная область – область двухфазного состояния.

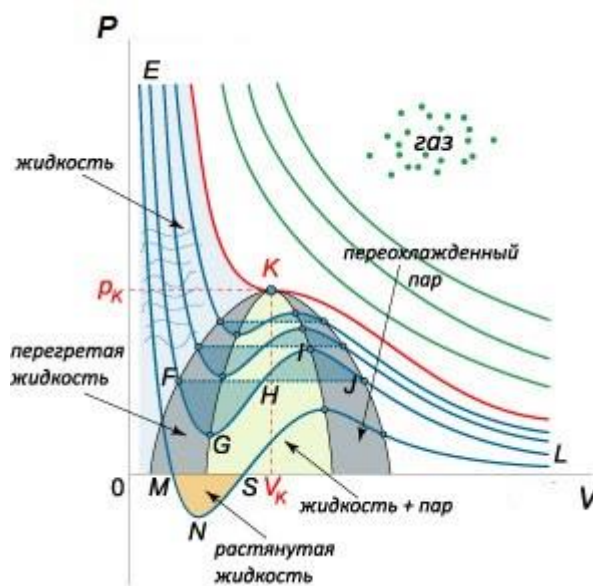
Исключением являются только участки изотерм *FG* и *IJ*. Эти участки лежат в области, ограниченной с одной стороны бинодалью с другой – спинодалью (серая область на картинке с предыдущей страницы справа внизу). Давление на них с увеличением объёма падает

($\frac{dP}{dV} < 0$). Следовательно, утверждать, что состояние однородного вещества здесь неустойчиво как на участке *GI*, мы не можем. С другой стороны, поскольку эти участки находятся внутри бинодали, здесь вещество должно находиться в двухфазном состоянии.

Эксперименты показали, что, приняв соответствующие меры, можно добиться, чтобы на участках *FG* и *IJ* вещество сохраняло свою однородность (оставалось в одной фазе). Эти участки характеризуют состояния, называемые *перегретая жидкость FG* и *переохлаждённый (пересыщенный) пар IJ*. Переохлаждённый (пересыщенный) пар – это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим физическим свойствам вещество продолжает оставаться газом, т.е. занимает весь предоставленный ему объём, самопроизвольно расширяясь. *Перегретая жидкость* – состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим физическим свойствам вещество остаётся жидкостью.

Эти состояния не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на вещество оно переходит в ближайшее устойчивое состояние: перегретая жидкость превращается в пар (газ), а переохлаждённый (пересыщенный) пар – в жидкость. Для такого перехода достаточно попадания в пар капли жидкости, пылинки или заряженной частицы.

Сравнение экспериментальных и теоретических изотерм показывает, что теория Ван-дер-Ваальса, несмотря на свою простоту, в качественном смысле очень хорошо описывает систему жидкость – газ, верно отражая не только процессы изотермического сжатия (расширения) газа,



но и процессы конденсации и испарения. Однако в количественном отношении предсказания на её основе отклоняются от данных, полученных экспериментальным путём. Для точного количественного описания систем многих частиц необходимы более сложные модели.